

DERWENT-ACC-NO: 1996-056051

DERWENT-WEEK: 200306

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Recycling of waste aromatic
polycarbonate resin - by
transesterification with mono:hydroxy
cpd., sepg.
resulting carbonate, forming and
crystallising aromatic
mono:hydroxy cpd., heat fusing and
distilling.

PATENT-ASSIGNEE: TEIJIN LTD[TEIJ]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0108256 (May 23, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 3361882 B2		January 7, 2003	N/A
004	C08J 011/26		
JP 07316280 A		December 5, 1995	N/A
005	C08G 064/40		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 3361882B2	N/A	
1994JP-0108256	May 23, 1994	
JP 3361882B2	Previous Publ.	JP 7316280
N/A		
JP 07316280A	N/A	
1994JP-0108256	May 23, 1994	

INT-CL (IPC): C08G064/30, C08G064/40 , C08J011/00 ,
C08J011/26 ,
C08L069:00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07316280A

BASIC-ABSTRACT:

Recycling of a waste aromatic polycarbonate (PC) resin comprises (A) transesterification of a waste aromatic PC resin with an aromatic monohydroxy cpd.; (B) sepg. diaryl carbonate cpd. contg. aromatic monohydroxy cpd. from the obtd. reaction prod. by distn.; (C) adding an aromatic monohydroxy cpd. to the residual aromatic dihydroxy cpd. to form adducts of them and crystallising the adducts by cooling to separate; and (D) heat-fusing the obtd. crystals and distilling to remove the aromatic monohydroxy cpd..

ADVANTAGE - The method recycles effectively.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

TITLE-TERMS: RECYCLE WASTE AROMATIC POLYCARBONATE RESIN
TRANSESTERIFICATION

MONO HYDROXY COMPOUND SEPARATE RESULT CARBONATE
FORMING CRYSTAL

AROMATIC MONO HYDROXY COMPOUND HEAT FUSE DISTIL

DERWENT-CLASS: A23 A35

CPI-CODES: A05-E06; A11-C03;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19
D18 D32 D50
D76 D93 F32 F30 ; R06918 G1296 D01 D19 D18 D32 D50 D63
D76 D93 F44
; P0862 P0839 F41 F44 D01 D63 ; H0022 H0011 ; L9999
L2391 ; L9999
L2119 L2095 ; M9999 M2119 M2095 ; S9999 S1456*R

Polymer Index [1.2]

018 ; ND07 ; K9950 ; N9999 N7283 ; N9999 N6906 ; N9999
N6882 N6655
; Q9999 Q8946 Q8935 Q8924 Q8855 ; N9999 N6177*R ;
K9676*R ; K9701
K9676 ; K9483*R ; N9999 N6155

Polymer Index [2.1]

018 ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19
D18 D32 D50
D76 D93 F32 F30 ; H0271 ; L9999 L2471 ; L9999 L2119
L2095

Polymer Index [2.2]

018 ; N9999 N6655*R ; N9999 N6735*R N6655 ; N9999 N6882
N6655 ;

N9999 N6893 N6655 ; B9999 B4535 ; B9999 B4795 B4773
B4740 ; K9392

; N9999 N5845 ; ND03 ; ND07

Polymer Index [2.3]

018 ; R00868 G1105 G1092 D01 D19 D18 D31 D50 D76 D86
F31 F30 ; H0226

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-018335

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-316280**(43)Date of publication of application : **05.12.1995**

(51)Int.Cl.

C08G 64/40**C08G 64/30****C08J 11/00****C08J 11/26**(21)Application number : **06-108256**(71)Applicant : **TEIJIN LTD**(22)Date of filing : **23.05.1994**(72)Inventor : **SUZUKI MASAO****(54) METHOD OF RECYCLING WASTE AROMATIC POLYCARBONATE RESIN**

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically recover an aromatic dihydroxy compound and a diaryl carbonate compound which are usable as high-quality raw materials by reacting a waste aromatic polycarbonate resin with an aromatic monohydroxy compound through transesterification and treating the reaction products in a specific manner.

CONSTITUTION: An aromatic polycarbonate resin is reacted with an aromatic monohydroxy compound (X) (e.g. phenol) through transesterification. A diaryl carbonate compound (e.g. diphenyl carbonate) containing the compound X is separated from the transesterification products by distillation. The compound X is added to the remaining aromatic dihydroxy compound (Y) (e.g. bisphenol A), and this mixture is heated to form an adduct of both and then cooled to crystallize the adduct. The resulting crystals are taken out and thermally melted, and the compound X is distilled off to obtain the compound Y. According to need, the compound Y and the diaryl carbonate compound are used as the raw material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3361882

[Date of registration]

18.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It faces that the ester exchange reaction of waste aromatic series polycarbonate resin and an aromatic series mono-hydroxy compound recovers an aromatic series dihydroxy compound and a diaryl carbonate compound. (A) The first process to which the ester exchange reaction of aromatic series polycarbonate resin and the aromatic series mono-hydroxy compound is carried out, (B) The second process which carries out distillation separation of the diaryl carbonate compound containing an aromatic series mono-hydroxy compound from the resultant acquired at the first process, (C) An aromatic series mono-hydroxy compound is added and heated to the aromatic series dihydroxy compound which remained at the second process. After making both adduct form, the crystal obtained at the third process and the third process of (D) which carry out crystallization of this adduct by cooling, and are separated After heating melting, The recycle approach of the waste aromatic series polycarbonate resin characterized by consisting of the fourth process which distills off an aromatic series mono-hydroxy compound and obtains an aromatic series dihydroxy compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the recycle approach of waste aromatic series polycarbonate resin. Furthermore, unnecessary aromatic series polycarbonate resin is disassembled in detail, and it is related with the recycle approach of the waste aromatic series polycarbonate resin which converts into the raw material of aromatic series polycarbonate resin, and is reused.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since aromatic series polycarbonate resin has the outstanding transparency, an optical property, and tough physical properties, it is an ingredient with very high added value used for various applications, such as a lens, a compact disk, a building material, autoparts, a chassis of OA equipment, and a camera body, and need is increasing it increasingly. The use termination of these products disposes of many by burying to incineration or underground as trash etc.

[0003] Disposal of the waste plastic which increases these days has social-problem-ized this as global environment problems, and it is not only the futility of a serious resource, but is being set as the object of regulation. For this reason, the reconstitution of a part of waste aromatic series polycarbonate resin is carried out, and it is used. However, it is difficult for there to be problems, such as a fall of molecular weight, a fall of physical properties, and coloring, and to reuse in large quantities. Moreover, though reused, since after the use is discarded, the present condition is not being essential recycle.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the essential recycle approach of using again the aromatic series dihydroxy compound obtained by disassembling waste aromatic series polycarbonate resin, a diaryl carbonate compound, etc. as a raw material of aromatic series polycarbonate resin manufacture.

[0005] A high grade is required of the aromatic series dihydroxy compound and diaryl carbonate compound which are used as a raw material of aromatic series polycarbonate resin. However, use is once presented, dirt, such as a contaminant and fats and oils, not only has adhered to the aromatic series polycarbonate resin used as trash, but various processings are performed, it is mixture with other resin, or a coloring agent and reinforcing materials are blended with the front face in many cases. Therefore, various impurities mixed besides the active principle, it was common for separation purification of an active principle to be difficult, and depending on the case, a decomposition reaction could not advance easily, and problems, such as causing degradation and a yield fall of the quality of an active principle, were [side reaction, a decomposition reaction, etc. of a decomposition reaction product which were obtained with much trouble occurred at the same time, and] in the reaction mixture which is made to carry out the ester exchange reaction of the waste aromatic series polycarbonate resin to an aromatic series mono-hydroxy compound as it is, and is obtained.

[0006] Above all, when refining by distillation, it was easy to deteriorate to a high-boiling point component by existence of the impurity which remains in heat and/or reaction mixture, for example, the acid of a minute amount, and alkali, and high yield, and it was quality and it difficult [it / the thermal stability of the aromatic series dihydroxy compound in reaction mixture is not enough, and] to obtain an aromatic series dihydroxy compound.

[0007] this invention person heated waste aromatic series polycarbonate resin with the aromatic series mono-hydroxy compound, studied wholeheartedly an aromatic series dihydroxy compound and a diaryl carbonate compound, and the resultant acquired by the approach of making to the active principle about the collecting method which can be economically collected on a scale of industrial, without producing the above problems, and reached this invention in it.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is faced that the ester exchange reaction of waste aromatic series polycarbonate resin and an aromatic series mono-hydroxy compound recovers an aromatic series dihydroxy compound and a diaryl carbonate compound. (A) The first process to which the ester exchange reaction of aromatic series polycarbonate resin and the aromatic series mono-hydroxy compound is carried out, (B) The second process which carries out distillation separation of the diaryl carbonate compound containing an aromatic series mono-hydroxy compound from the resultant acquired at the first process, (C) After adding and heating the aromatic series mono-hydroxy compound to the aromatic series dihydroxy compound which remained at the second process and making both adduct form, It is the recycle approach of the waste aromatic series polycarbonate resin which consists of the fourth process which distills off after heating melting and an aromatic series mono-hydroxy compound for the crystal obtained at the third process and the third process of (D) which carry out crystallization of this adduct by cooling, and are separated, and obtains an aromatic series dihydroxy compound.

[0009] The waste aromatic series polycarbonate resin made into an object by this invention is aromatic series polycarbonate resin which compounded the dihydric phenol and the carbonate precursor with the solution method, and is the waste polymer and defective which were generated during the composition and shaping, the aromatic series polycarbonate resin product which the use was completed or became unnecessary.

[0010] As a dihydric phenol which is the raw material of aromatic series polycarbonate resin, although 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (it is called bisphenol A for short below) is usually used, if it is in this invention, let not only the aromatic series polycarbonate resin of this bisphenol A but the aromatic series polycarbonate resin of other dihydric phenols be an object.

[0011] Although it can apply to the approach of this invention, without this waste aromatic series polycarbonate resin's pretreating if needed, or giving, pretreating is desirable in many cases. The approach of arbitration is adopted as pretreatment. For example, as for the case of disks, such as a compact disk and a magneto-optic disk, it is desirable to apply, after carrying out exfoliation removal of a processing layer, a printing layer, etc. which are processed on the front face and rear face, and when waste aromatic series polycarbonate resin is an alloy, it is desirable [when a contaminant, fats and oils, and other contaminants have adhered to waste aromatic series polycarbonate resin washing enough is desirable, and / a case] to apply, after separating an aromatic series polycarbonate resin component beforehand. It is desirable to avoid that an impurity mixes in a decomposition reaction in short as much as possible. Moreover, it is desirable to grind beforehand from the point of a reaction on handling.

[0012] various kinds of phenols as an aromatic series mono-hydroxy compound -- it can use (an aromatic series mono-hydroxy compound is called phenols for short below) -- especially a phenol is desirable. Moreover, if water exists in a decomposition reaction, since the carbonate radical of the diaryl carbonate compound obtained will hydrolyze, it is desirable to carry out water content of phenols to 0.5 or less % of the weight especially preferably 5 or less % of the weight 1 or less % of the weight. the amount used -- waste aromatic series polycarbonate resin -- receiving -- usually -- 0.8 to 1000 time weight -- it is one to 100 time weight, and since phenols also achieve the operation as a solvent, especially its five to 20 time weight is preferably desirable.

[0013] Waste aromatic series polycarbonate resin is first supplied to the reaction zone of the first process. The waste aromatic series polycarbonate resin supplied may be in a melting condition, may be a solid-state, and may be supplied together with phenols.

[0014] the time of a phenol being used for the decomposition reaction by the ester interchange of the phenols and aromatic series polycarbonate resin in the reaction zone of the first process as phenols -- melting point [of a phenol] - it is desirable to carry out at 150-280 degrees C preferably 300 degrees C. This decomposition reaction can also be conventionally performed using a well-known catalyst. Usually, without using a catalyst, you make it flow back near the boiling point of the bottom phenol of atmospheric pressure, or it carries out in a bottom short time of elevated-temperature high pressure under existence of a catalyst or nonexistence. Latter one is cheap and an installation cost can carry out by low cost.

[0015] In addition, although the time amount which a decomposition reaction takes changes with existence of reaction temperature and a catalyst and nonexistence, it is preferably performed in 10 seconds - 80 minutes for 5 seconds to 120 minutes in many cases. Usually, the reaction under elevated-temperature high pressure is ended for a short time in many cases. The conditions of a decomposition reaction are chosen so that all may prevent generating of side reaction. this decomposition reaction -- a batch process and continuous system -- either can be carried out.

[0016] In the second process, the diaryl carbonate compound which is one of the active principles, and the aromatic series dihydroxy compound which is another active principle are separated. The second process performs distillation recovery of a diaryl carbonate compound, after carrying out evaporation recovery of some of remaining as it is or phenols for a decomposition reaction object.

[0017] The equipment with which a distilling column and its lower part were equipped with the evaporation machine, and it equipped the upper part with condensing plant and reflux equipment can be used for a distillation apparatus. Although a distillation apparatus can use the equipment of arbitration, the short thing of the residence time which has a few holdup is used for cost reduction and quality degradation prevention. When a distilling column is a packed column method, the thing of a thin film mold has [what has high contacting efficiency and the evaporation machine with little pressure loss] packing desirable [for example,] as much as possible.

[0018] 120-250 degrees C of distillation temperatures are 150-220 degrees C preferably, and a pressure is 5 - 100Torr preferably two to 500 Torr. The diaryl carbonate compound by which fractional distillation distilling off was carried out contains the phenol which remained by the decomposition reaction, and may contain a terminator with the boiling point lower than a diaryl carbonate compound in a waste polycarbonate. A melting condition cools, separating these phenols and terminators, and a diaryl carbonate compound distillation by the conventionally well-known approach if needed, or it is collected as a solid-state. Furthermore, you may refine by the approach of arbitration if needed. The liquid which uses as a principal component the aromatic series dihydroxy compound obtained by distilling off a diaryl carbonate compound is taken out from the distilling-column lower part, and is sent to the third following process.

[0019] In the third process, the aromatic series dihydroxy compound which is another active principle is refined. The aromatic series dihydroxy compound separated at the second process contains the high-boiling point impurity generated at the high-boiling point impurity contained in waste polycarbonate resin, a decomposition reaction, and the second process in many cases. Therefore, in order to obtain the aromatic series dihydroxy compound of high quality, after adding and heating phenols and making the adduct of an aromatic series dihydroxy compound and phenols form, the approach of cooling, carrying out crystallization of this adduct, and separating is adopted.

[0020] the residue 1 weight section which uses as a principal component the aromatic series dihydroxy compound obtained from the bottom of the distilling column in the second process -- receiving -- as phenols -- a phenol -- 0.5 - 10 weight section -- desirable -- 1.0 - 5 weight section -- in addition, 80-200 degrees C is preferably heated at 100-160 degrees C. The adduct of one mol of phenols generates to one mol of aromatic series dihydroxy compounds. If there are few additions of a phenol than the above, generation of an adduct will be inadequate and the aromatic series dihydroxy compound of sufficient quality will not be obtained. On the other hand, said yield of the aromatic series dihydroxy compound which will be collected as an adduct if many more / too] falls [a phenol].

[0021] Like the above, subsequently to 40-60 degrees C 40-70 degrees C of solutions heated and obtained are cooled preferably, and an adduct is considered as a crystal and carries out crystallization. The well-known solid-liquid-separation approach, for example, filtration, centrifugal separation, etc. recover the adduct of a crystal conventionally. A phenol washes the adduct of the shape of a separated crystal, and it is sent to the fourth following process.

[0022] In addition, the mother liquor separated here collects phenols by the well-known approach, for example, evaporation etc., conventionally, if needed, it refines and the cyclic use of waste water is carried out. Crystallization of the third process can also be performed repeatedly if needed. a batch and continuation -- either can be carried out.

[0023] The fourth process carries out heating fusion of the adduct of the crystal obtained at the third process, separates an aromatic series dihydroxy compound and a phenol under a vacuum, and distills off an aromatic series mono-hydroxy compound. In consideration of the thermal stability of an aromatic series dihydroxy compound, 160-250 degrees C of temperature to separate are preferably performed at 180-220 degrees C. The pressure in that case is 1 - 10Torr preferably 0.5 to 40 Torr.

[0024] The equipment to carry out has few holdups of an aromatic series dihydroxy compound, and the residence time is short, for example, a thin film-type evaporation machine is used suitably.

[0025] It once cools and the aromatic series dihydroxy compound collected like the above is taken out as a solid-state, while it has been in a melting condition. the fourth process -- a batch and continuation -- either can be carried out.

[0026] An example of the process of this invention is shown in drawing 1 . Among drawing, a polycarbonate and DPC express diphenyl carbonate and, as for BPA, PC expresses bisphenol A.

[0027]

[Effect of the Invention] According to this invention, the aromatic series dihydroxy compound and diaryl carbonate compound of high quality are economically recoverable on a scale of industrial. The collected compound is recycled by the melting polymerization reaction process if needed, and the effectiveness which does so is exceptional.

[0028]

[Example] Next, although an example is shown, this invention is not restricted to this at all. The section in an example and % are based on weight.

[0029] The grinding object 200 section of a [example 1] waste compact disk and the 3% caustic-alkali-of-sodium water-solution 300 section were taught to the flask, and it stirred for 20 minutes at 70 degrees C. Subsequently, it cooled, the mixture which neutralized with dilute hydrochloric acid and was taken out was washed with the stream, the processing layers (aluminum, a protective layer, printing layer, etc.) which exfoliated were removed, it dried and the polycarbonate resin 193.0 sections were collected.

[0030] (A) The phenol (0.01% of water content) 701.2 section was added to the polycarbonate resin 96.6 obtained section, and it was made to flow back by ordinary pressure for 1 hour. the place which analyzed the obtained reaction mixture with high-speed liquid chromatography equipment -- bisphenol A: -- it was contained diphenyl carbonate:5.98% 10.65%.

[0031] (B) Distilling-column column top temperature was held for this reaction mixture to 150 degrees C and 300Torr by the packed column type distilling column (Sulzer packing EX use) with a bore [of 20mm], and a height of 1m, and the phenol was made to distill off, subsequently to 200 degrees C column top temperature was raised, it held to 50Torr(s), and diphenyl carbonate was made to distill. The diphenyl carbonate 79.7 sections were collected. Purity was 99.5%.

[0032] (C) Subsequently, in the solution obtained from the bottom of the above (B), the phenol 200 section, in addition after heating for 20 minutes under 150 degrees C and ordinary pressure, stirring, it came out for 1-degree-C/comparatively, and cooled to 45 degrees C slowly. The crystal was carried out the ** exception and it washed twice in the phenol 100 section further.

[0033] (D) Subsequently, having carried out heating fusion of the crystal and carrying out feed continuously to a small glass thin film evaporation machine, the phenol was made to distill off and bisphenol A was taken out from the bottom. Bisphenol A of the 69.9 sections was obtained and purity was 99.8%.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316280

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/40	NPY			
64/30	NPU			
C 0 8 J 11/00	CFD			
11/26				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-108256

(22)出願日 平成6年(1994)5月23日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 鈴木 将夫

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

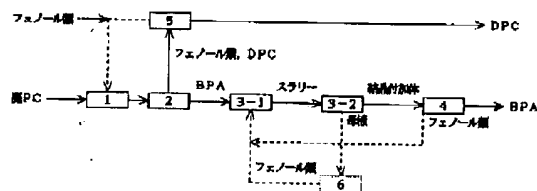
(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 廃芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法

(57)【要約】

【目的】 廃芳香族ポリカーボネート樹脂を効率的にリサイクルする方法を提供する。

【構成】 廃芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応により芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を回収するに際し、解重合工程、蒸留工程、芳香族ジヒドロキシ化合物の付加体生成工程および晶析分離工程よりなる廃芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応により芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を回収するに際し、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させる第一工程、(B)第一工程で得られた反応生成物から、芳香族モノヒドロキシ化合物を含むジアリールカーボネート化合物を蒸留分離する第二工程、(C)第二工程で残留した芳香族ジヒドロキシ化合物へ芳香族モノヒドロキシ化合物を加えて加熱し、両者の付加体を形成せしめた後、冷却により該付加体を晶析せしめて分離する第三工程および(D)第三工程で得られた結晶を加熱溶解後、芳香族モノヒドロキシ化合物を留去して芳香族ジヒドロキシ化合物を得る第四工程よりなることを特徴とする廃芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は廃芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法に関する。更に詳しくは、不用の芳香族ポリカーボネート樹脂を分解して芳香族ポリカーボネート樹脂の原料に転換して再利用する廃芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリカーボネート樹脂は、その優れた透明性、光学特性および強靱な物性を有するのでレンズ、コンパクトディスク、建築材料、自動車部品、OA機器のシャーシー、カメラボディ等種々の用途に利用されている極めて付加価値の高い材料であり、ますます需要が増加しつつある。これらの製品はその利用が終了すると、多くは廃棄物として焼却または地中に埋める等の方法で処分されている。

【0003】これは重大な資源の無駄であるばかりでなく、昨今増大する廃プラスチックの廃棄が地球環境問題として社会問題化しており、規制の対象となりつつある。このため廃芳香族ポリカーボネート樹脂は、一部再形成して利用されている。しかしながら、分子量の低下、物性の低下、着色等の問題があり、大量に再利用することは困難である。また、再利用するとしても、その使用後は廃棄されるため本質的なリサイクルになっていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、廃芳香族ポリカーボネート樹脂を分解して得られる芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボネート化合物等を再び芳香族ポリカーボネート樹脂製造の原料として利用する本質的なリサイクル方法を提供することを目的とする。

【0005】芳香族ポリカーボネート樹脂の原料として使用する芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボ

ネート化合物には高純度が要求される。ところが一旦使用に供せられ、廃棄物となった芳香族ポリカーボネート樹脂には、ごみ、油脂等の汚れが付着しているだけでなく、その表面に種々の加工が施されていたり、他の樹脂との混合物であったり、着色剤や補強材が配合されていたりする場合が多い。従って廃芳香族ポリカーボネート樹脂を、そのまま芳香族モノヒドロキシ化合物とエステル交換反応させて得られる反応液中には、有効成分の他に種々の不純物が混入し、有効成分の分離精製が困難なことが多く、場合によっては分解反応が進行し難かったり、またせっかく得られた分解反応生成物の副反応や分解反応等が併発して有効成分の品質の劣化や収率低下を招く等の問題があった。

【0006】就中、反応液中の芳香族ジヒドロキシ化合物の熱安定性は充分でなく、蒸留法で精製する場合、熱および/または反応液中に残存する不純物、例えば微量の酸、アルカリの存在により高沸点成分へ変質しやすく、高収率でかつ、高品質で芳香族ジヒドロキシ化合物を得ることは困難であった。

【0007】本発明者は、廃芳香族ポリカーボネート樹脂を芳香族モノヒドロキシ化合物と共に加熱して芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物となす方法で得られた反応生成物から有効成分を、前記のような問題を生じることなく工業的規模で経済的に回収できる回収法について鋭意研究し、本発明に到達した。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、廃芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応により芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を回収するに際し、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させる第一工程、(B)第一工程で得られた反応生成物から、芳香族モノヒドロキシ化合物を含むジアリールカーボネート化合物を蒸留分離する第二工程、(C)第二工程で残留した芳香族ジヒドロキシ化合物へ芳香族モノヒドロキシ化合物を加えて加熱し両者の付加体を形成せしめた後、冷却により該付加体を晶析せしめて分離する第三工程および(D)第三工程で得られた結晶を加熱溶解後、芳香族モノヒドロキシ化合物を留去して芳香族ジヒドロキシ化合物を得る第四工程よりなる廃芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法である。

【0009】本発明で対象とする廃芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆物質とを溶液法で合成した芳香族ポリカーボネート樹脂であり、その合成中や成形中に発生した屑ポリマーや不良品、その利用が終了したり不用になった芳香族ポリカーボネート樹脂製品等である。

【0010】芳香族ポリカーボネート樹脂の原料である

二価フェノールとしては、通常2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと略称する)が使用されているが、本発明にあつては、かかるビスフェノールAの芳香族ポリカーボネート樹脂に限らず、他の二価フェノールの芳香族ポリカーボネート樹脂も対象とする。

【0011】かかる廃芳香族ポリカーボネート樹脂は必要に応じて前処理を施し、または施すことなく本発明の方法に適用できるが、前処理するのが好ましい場合が多い。前処理としては任意の方法が採用される。例えば廃芳香族ポリカーボネート樹脂にごみ、油脂、その他の汚染物質が付着している場合には充分洗浄するのが好ましく、コンパクトディスクや光磁気ディスク等のディスク類の場合は、その表面や裏面に加工されている加工層や印刷層等を剝離除去してから適用するのが好ましく、廃芳香族ポリカーボネート樹脂がアロイの場合は、予め芳香族ポリカーボネート樹脂成分を分離してから適用するのが好ましい。要は分解反応に不純物が混入することを極力避けるのが好ましい。また、取扱上および反応の点から予め粉砕しておくのが好ましい。

【0012】芳香族モノヒドロキシ化合物としては各種のフェノール類を用いることができる(以下芳香族モノヒドロキシ化合物をフェノール類と略称する)が、フェノールが特に好ましい。また、分解反応に水が存在すると、得られるジアリールカーボネート化合物のカーボネート基が加水分解するのでフェノール類の含水率を5重量%以下、好ましくは1重量%以下、特に0.5重量%以下にするのが好ましい。使用量は廃芳香族ポリカーボネート樹脂に対して通常0.8~1000倍重量、好ましくは1~100倍重量であり、フェノール類は溶媒としての作用も果たすので5~20倍重量が特に好ましい。

【0013】廃芳香族ポリカーボネート樹脂は先ず第一工程の反応帯に供給される。供給される廃芳香族ポリカーボネート樹脂は溶融状態であっても、固体であってもよく、またフェノール類と一緒に供給してもよい。

【0014】第一工程の反応帯におけるフェノール類と芳香族ポリカーボネート樹脂とのエステル交換による分解反応は、フェノール類としてフェノールを使用するときはフェノールの融点~300℃、好ましくは150~280℃で行うことが好ましい。この分解反応は従来公知の触媒を用いて行うこともできる。通常、触媒を用いることなく大気圧下フェノールの沸点近傍で還流せしめるか、または、触媒の存在または非存在下、高温高压下短時間で行う。後者の方が設備費が安く低コストで行う場合がある。

【0015】なお、分解反応に要する時間は、反応温度および触媒の存在、非存在により異なるが、5秒~120分、好ましくは10秒~80分で行われる場合が多い。通常高温高压下での反応は、短時間で終了する場合

が多い。いずれも副反応の発生を防ぐように分解反応の条件が選ばれる。この分解反応は回分式、連続式いずれでも実施することができる。

【0016】第二工程において有効成分の一つであるジアリールカーボネート化合物ともう一つの有効成分である芳香族ジヒドロキシ化合物とを分離する。第二工程は、分解反応物をそのまま、またはフェノール類の一部を蒸発回収した後、ジアリールカーボネート化合物の蒸発回収を行う。

【0017】蒸留装置は、蒸留塔、その下部には蒸発機、上部には凝縮装置および還流装置を備えた装置を用いることができる。蒸留装置は任意の装置を使用することができるが、コスト低減および品質劣化防止のため滞留量が少なく滞留時間の短いものが使用される。例えば蒸留塔が充填塔方式の場合は充填物が極力圧力損失が少なく接触効率の高いもの、蒸発機は薄膜型のものが好ましい。

【0018】蒸留温度は120~250℃、好ましくは150~220℃であり、圧力は2~500 Torr、好ましくは5~100 Torrである。分留留去されたジアリールカーボネート化合物は、分解反応で残留したフェノールを含んでおり、また、廃ポリカーボネート中に、ジアリールカーボネート化合物より沸点の低い重合停止剤を含む場合もある。必要に応じて、従来公知の方法により、例えば蒸留によりこれらのフェノールおよび重合停止剤とジアリールカーボネート化合物を分離し、溶融状態のまま、または冷却して固体として回収される。更に必要に応じて任意の方法により精製してもよい。ジアリールカーボネート化合物を留去して得られた芳香族ジヒドロキシ化合物を主成分とする液は蒸留塔下部より取出され、次の第三工程に送られる。

【0019】第三工程において、もう一つの有効成分である芳香族ジヒドロキシ化合物を精製する。第二工程で分離された芳香族ジヒドロキシ化合物は、廃ポリカーボネート樹脂に含まれていた高沸点不純物や分解反応、第二工程で発生した高沸点不純物を含んでいる場合が多い。従って高品質の芳香族ジヒドロキシ化合物を得るには、フェノール類を加えて加熱し、芳香族ジヒドロキシ化合物とフェノール類との付加体を形成せしめた後、冷却して該付加体を晶析せしめ分離する方法が採用される。

【0020】第二工程における蒸留塔の塔底より得られた芳香族ジヒドロキシ化合物を主成分とする残留物1重量部に対して、フェノール類としてフェノールを0.5~10重量部、好ましくは1.0~5重量部を加えて、80~200℃、好ましくは100~160℃に加熱する。芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対してフェノール1モルの付加体が生成する。フェノールの添加量が前記より少ないと付加体の生成が不充分であり、充分な品質の芳香族ジヒドロキシ化合物が得られない。一方、フ

フェノールが前記より多すぎると、付加体として回収される芳香族ジヒドロキシ化合物の収量が低下する。

【0021】上記の如く加熱して得られた溶液を次いで40～70℃、好ましくは40～60℃に冷却して、付加体を結晶として晶析せしめる。結晶の付加体は従来公知の固液分離方法、例えば濾過、遠心分離等によって回収する。分離された結晶状の付加体は、フェノールで洗浄し、次の第四工程へ送られる。

【0022】なお、ここで分離された母液は、従来公知の方法、例えば蒸発等によりフェノールを回収し、必要に応じて精製を行い循環使用される。第三工程の晶析は必要に応じて繰返し行うこともできる。回分、連続いずれでも実施することができる。

【0023】第四工程は、第三工程で得られた結晶の付加体を加熱溶融し、真空中で芳香族ジヒドロキシ化合物とフェノールとを分離し、芳香族モノヒドロキシ化合物を留去する。分離する温度は、芳香族ジヒドロキシ化合物の熱安定性を考慮して、160～250℃、好ましくは180～220℃で行う。その際の圧力は0.5～40 Torr、好ましくは1～10 Torrである。

【0024】実施する装置は、芳香族ジヒドロキシ化合物の滞留量が少なく、滞留時間が短い、例えば薄膜式の蒸発機が好適に用いられる。

【0025】上記の如く回収された芳香族ジヒドロキシ化合物は溶融状態のまま、または一旦冷却して固体として取出される。第四工程は回分、連続いずれでも実施することができる。

【0026】図1に本発明の工程の一例を示す。図中、PCはポリカーボネート、DPCはジフェニルカーボネート、BPAはビスフェノールAを表す。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば工業的規模で高品質の芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を経済的に回収することができる。回収された化合物は、必要に応じて溶融重合反応工程にリサイクルされ、その奏する効果は格別なものである。

【0028】

【実施例】次に実施例を示すが、本発明はこれになんら制限されるものではない。実施例中の部および%は重量を基準としたものである。

【0029】〔実施例1〕廃コンパクトディスクの粉砕物200部および3%苛性ソーダ水溶液300部をフラスコに仕込み、70℃で20分間攪拌した。次いで冷却し希塩酸により中和して取出した混合物を流水で洗い、剥離した加工層（アルミ、保護層、印刷層など）を除去

し、乾燥してポリカーボネート樹脂193.0部を回収した。

【0030】(A)得られたポリカーボネート樹脂96.6部に、フェノール（含水率0.01%）701.2部を加えて、常圧で、1時間還流せしめた。得られた反応混合物を高速液体クロマト装置により分析したところ、ビスフェノールA：10.65%、ジフェニルカーボネート：5.98%含まれていた。

【0031】(B)この反応混合物を内径20mm、高さ1mの充填塔式蒸留塔（スルザーパッキンEX使用）により、蒸留塔塔頂温度を150℃、300 Torrに保持してフェノールを留去させ、次いで塔頂温度を200℃に上げて50 Torrに保持してジフェニルカーボネートを留出せしめた。ジフェニルカーボネート79.7部を回収した。純度は99.5%であった。

【0032】(C)次いで、前記(B)の塔底より得られた溶液に、フェノール200部加えて、攪拌しながら150℃、常圧下に20分間加熱した後、1℃/分の割合でゆっくり45℃まで冷却した。結晶を濾別し、更にフェノール100部で2回洗浄した。

【0033】(D)次いで、結晶を加熱溶融して、小型のガラス製薄膜蒸発機へ連続的にフィードしながら、フェノールを留去せしめ、塔底よりビスフェノールAを取出した。69.9部のビスフェノールAが得られ、純度は99.8%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の工程の一例を示す。

【符号の説明】

1：本発明の第一工程（廃ポリカーボネート樹脂（廃PC）を、フェノール類と共に加熱してエステル交換反応を行う。）

2：本発明の第二工程（エステル交換反応生成物よりフェノール類を含むジフェニルカーボネートを蒸留分離する。）

3-1：本発明の第三工程（フェノール類を加えて加熱しBPAとフェノール類との付加体を形成せしめた後、冷却して付加体を晶析する。）

3-2：本発明の第三工程（付加体を分離する。）

4：本発明の第四工程（付加体のフェノール類を除くしてビスフェノールAを回収する。）

5：フェノール類とジフェニルカーボネートを分離する工程（フェノール類は不足分を追加し循環使用される。）

6：付加体分離後の母液からフェノール類を回収（例えば蒸発）する工程。

【図1】

